

**Н.О. ДОРОГАНЬ**, аспірант, НТУУ «КПІ»,

**В.А. СВИДЕРСЬКИЙ**, докт. техн. наук, професор, НТУУ «КПІ»,

**Л.П. ЧЕРНЯК**, докт. техн. наук, проф., НТУУ «КПІ»

## **РЕГУЛЮВАННЯ КОАГУЛЯЦІЙНОЇ СТРУКТУРИ ШЛАМУ БІЛОГО ЦЕМЕНТУ**

Наведено результати досліджень коагуляційної структури цементних шламів, що відрізняються за хіміко-мінералогічним складом і добавками мінералізаторів. Показано особливості впливу різновидів мінералізаторів на структурно-механічні та реологічні показники властивостей шламу для виготовлення білого цементу.

Приведены результаты исследований коагуляционной структуры цементных шламов, которые отличаются за химико-минералогическим составом и добавками минерализаторов. Показаны особенности влияния разно-видов минерализаторов на структурно-механические и реологические показатели свойств шлама для изготовления белого цемента.

Results of investigations into coagulation structure of cement slurries differing in chemical-mineralogical composition and mineralizing additions are presented. Peculiarities of the effect of the type of mineralizing agents on properties of slurry for manufacture of white cements are shown.

### **Вступ**

Технологія виробництва портландцементу передбачає застосування сировинних сумішей, що мають забезпечити відповідний хімічний і фазовий склад клінкеру. Поряд з цим застосування мокрого або комбінованого способів виробництва на стадіях підготовки сировинної суміші вимагає урахування показників структурно-механічних і реологічних властивостей шламу, в напрямку чого виконана подана робота стосовно технології білого цементу.

### **Характеристика сировини і клінкеру**

Об'єктами дослідження стали сировинні суміші для виготовлення білого цементу, технологія виробництва якого характеризується обмеженнями за хімічним складом вихідної сировини щодо мінімізації вмісту барвних оксидів [1 – 3].

Відповідно до цих вимог в роботі застосовували збагачені матеріали родовищ України: новгород-сіверську крейду, каолін, кварцовий пісок та гідроксид алюмінію виробництва ВАТ «Миколаївський глиноземний завод».

Склади досліджуваних сировинних сумішей (табл. 1) при однаковому за видом та вмістом карбонатному компоненті та різних глиноземвмісних матеріалах близькі за хімічним складом (табл. 2), проте певні відмінності у кількісному співвідношенні оксидів обумовлюють різницю в числах коефіцієнта насичення **КН**, силікатного **n** і глиноземного **p** модулів клінкеру, що становлять відповідно 0,76; 3,37; 22,40 для АМ проти 0,87; 3,39; 27,00 для АМ5.

Добавки речовин-мінералізаторів, необхідних для інтенсифікації спікання в процесі випалу [4, 5], вводили в сировину суміш в однаковій кількості при виготовленні проб шламу.

Таблиця 1

**Склади сировинних сумішей**

Код суміші	Вміст компонентів, мас. %			
	крейда ММС 1	Гідроксид алюмінію ГД-00	Каолін КС-1	Пісок кварцовий
АМ	79,9	4,6	-	15,5
АМ5	80,1	-	8,5	11,4

Таблиця 2

**Хімічний склад сировинної суміші та клінкеру**

Компоненти	Вміст оксидів, мас. %							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	В.п.п.	Сума
Сировинна суміш АМ	15,14	4,30	0,19	43,96	0,27	-	36,14	100,0
Клінкер АМ	23,71	6,73	0,30	68,84	0,42	-	-	100,0
Сировинна суміш М5	15,23	4,33	0,16	44,14	0,29	0,02	35,83	100,0
Клінкер АМ5	23,73	6,75	0,25	68,79	0,45	0,03	-	100,0

### **Структурно-механічні і реологічні характеристики цементного шламу**

Метою структурно-механічного аналізу стало визначення параметрів коагуляційної структури мінеральних дисперсій – цементного шламу [6 – 8].

Дослідження деформаційних процесів водних дисперсних систем показало (табл. 3 – 5), що за характером розвитку деформацій – швидкої еластичної  $\epsilon_0'$ , повільної еластичної  $\epsilon_2'$  і пластичної  $\epsilon_1'\tau$  проби шламу відносяться до IV-го структурно-механічного типу, коли  $\epsilon_1'\tau > \epsilon_0' > \epsilon_2'$ . Разом з тим відзначаються суттєві відмінності в кількісних значеннях і співвідношенні вказаних різновидів деформації. При застосуванні гідроксиду алюмінію як глиноземвмісного компоненту замість каоліну КС-1 шлам АМ у порівнянні з АМ5 характеризується більшим розвитком  $\epsilon_0'$  і  $\epsilon_2'$ ,  $\epsilon_1'\tau$ , що становлять  $0,91 \cdot 10^8$  і  $0,61 \cdot 10^8$ ,  $47,39 \cdot 10^8$  проти відповідно  $0,32 \cdot 10^8$  і  $0,09 \cdot 10^8$ ,  $16,53 \cdot 10^8$ .

Таблиця 3

## Структурно-механічні характеристики проб цементного шламу

Код проби (вологість, мас. %)	Модуль швидкої еластичної деформації $E_1 \cdot 10^{-4}$ , Па	Модуль повільної еластичної деформації $E_2 \cdot 10^{-4}$ , Па	Умовна статична межа плинності $R_{kl}$ , Па	Найбільша пластична в'язкість $\eta_1 \cdot 10^{-2}$ , Па·с	Еластичність $\lambda$	Статична пластичність $\frac{P_{k1}}{\eta_1} \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$	Період істинної релаксації $\theta_1$ , с	Умовний модуль деформації $E_\varepsilon \cdot 10^{-3}$ , ерг/см <sup>3</sup>
AM5 (37,4)	63,4	218,1	0,77	12,1	0,23	0,06	25	1,18
AM (36,9)	22,0	32,92	0,30	4,22	0,40	0,07	26	0,41
AM1 (37,09)	13,48	44,65	0,09	2,25	0,23	0,04	22	0,22
AM1A (37,1)	11,04	14,52	0,14	3,77	0,43	0,04	60	0,36
AM1B (37,1)	16,72	18,31	0,06	3,32	0,48	0,02	38	0,32

Таблиця 4

## Розвиток деформацій в пробах цементного шламу

Код суміші	Характер деформації			Коефіцієнт стійкості $\varepsilon_0'/C$	Структурно-механічний тип
	швидка еластична $\varepsilon_0' \cdot 10^8$	повільна еластична $\varepsilon_2' \cdot 10^8$	пластична $\varepsilon_1' \tau \cdot 10^8$		
AM5	0,32	0,09	16,53	0,03	IV
AM	0,91	0,61	47,39	0,03	IV
AM1 (37,09)	1,48	0,45	88,84	0,03	IV
AM1A (37,1)	1,81	1,38	53,05	0,05	IV
AM1B (37,1)	1,20	1,09	60,24	0,03	IV

Проба шламу AM відрізняється від AM5 значним зменшенням шведівської  $\eta_1$  і бінгамівської  $\eta_m^X$  в'язкості та умовного модуля деформації  $E_\varepsilon$ , що свідчить про зменшення числа контактів, сил молекулярної взаємодії та енергію зв'язку частинок дисперсної фази при їх однаковій загальній концентрації. Наслідком цього є зменшення статичної  $R_{kl}$  і динамічної  $R_{k2}$  межі плинності. Переважний розвиток пластичних деформацій  $\varepsilon_1' \tau$ , особливо у випадку суміші AM, вказує на підвищену плинність проб шламу. При цьому

кінетична стійкість, що визначається коефіцієнтом  $K_y = \epsilon_0'/C$  (де  $C$  – концентрація дисперсної фази), у обох випадках однакова 0,03.

Отримані результати експериментів дозволили виявити та порівняти вплив добавок мінералізаторів на характеристики шламу білого цементу.

Очевидно, що введення 1 мас. %  $K_2SiF_6$  в суміш АМ1 призводить до розвитку швидкої еластичної деформації у порівнянні з АМ5 і АМ, що пов'язується із збільшенням кількості контактів частинок типу кут – кут, кут – ребро, ребро – ребро, характерних для  $\epsilon_0'$ .

Значне зростання при цьому пластичних деформацій  $\epsilon_1'\tau$  та відповідне збільшення плинності системи добре корелюється із меншими показниками в'язкості  $\eta_1$  ( $2,25 \cdot 10^{-2}$  проти  $12,1 \cdot 10^{-2}$ ,  $4,22 \cdot 10^{-2}$ ) і  $\eta_m^X$  ( $0,16 \cdot 10^{-2}$  проти  $1,05 \cdot 10^{-2}$ ,  $0,34 \cdot 10^{-2}$ ), статичної  $P_{к1}$  (0,09 проти 0,77 і 0,30), і динамічної  $P_{к2}$  (1,35 проти 3,83 і 3,32) межі плинності та умовного модуля деформації  $E_e$  ( $0,22 \cdot 10^{-3}$  проти  $1,18 \cdot 10^{-3}$ ,  $0,41 \cdot 10^{-3}$ ).

Таблиця 5

Реологічні показники проб цементного шламу

Код проби (вологість, мас. %)	умовна динамічна межа плинності $P_{к2}$ , Па	найменша пластична в'язкість $\eta_m^X \cdot 10^{-2}$ , Па·с	динамічна пластичність $\Psi \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>
АМ5 (37,4)	3,83	1,05	0,036
АМ (36,9)	3,32	0,34	0,098
АМ1 (37,09)	1,35	0,16	0,084
АМ1А (37,1)	1,54	0,10	0,154
АМ1В (37,1)	3,25	0,33	0,098

При введенні 1 мас. % NaF в суміш АМ1а спостерігається найбільший серед досліджених проб розвиток швидкої та повільної еластичних деформацій. У порівнянні з пробою АМ1 деяке зменшення при цьому пластичних деформацій  $\epsilon_1'\tau$  та плинності системи корелюється із дещо більшими показниками в'язкості  $\eta_1$ , динамічної межі плинності  $P_{к2}$ , умовного модуля деформації  $E_e$  та кінетичної стійкості.

При введенні 1 мас. %  $CaCl_2$  в суміші АМ1b рівень розвитку деформацій  $\epsilon_0'$  і  $\epsilon_2'$ ,  $\epsilon_1'\tau$  також суттєво перевищує проби АМ5 і АМ, проте поступається пробі АМ1а щодо швидкої та повільної еластичних деформацій.

Отримані експериментальні дані показують, що за рівної концентрації дисперсної фази зміни структурно-механічних і реологічних показників проби АМ визначаються, головним чином, відмінностями мінералогічного скла-

ду – у порівнянні з пробою АМ5, а ефект впливу мінералізаторів залежить від хімічного складу речовин, що застосовуються, і пов'язується із зміною складу і поверхневого натягу дисперсійного середовища та відповідним зменшенням сил молекулярної взаємодії та енергії зв'язку частинок дисперсної фази.

## Висновки

1. Регулювання параметрів коагуляційної структури дисперсних систем, в тому числі цементного шламу є важливою умовою оптимізації складу сировинної суміші для виробництва портландцементу мокрим і комбінованим способами.

2. Структурно-механічні та реологічні властивості шламу як водної дисперсної системи залежать від хіміко-мінералогічного складу, властивостей поверхні, розміру частинок і концентрації дисперсної фази. При цьому застосування гідроксиду алюмінію як глиноземвмісного матеріалу замість каоліну при однаковій концентрації дисперсної фази у сировинній суміші білого цементу сприяє збільшенню плинності шламу завдяки зменшенню в'язкості, числа та міцності контактів частинок.

3. Визначення раціонального складу сировинної суміші слід проводити з урахуванням комплексного впливу речовин-мінералізаторів на інтенсифікацію спікання клінкеру при випалі і показники коагуляційної структури цементного шламу. При цьому виявлене зменшення в'язкості та поліпшення плинності шламу вказує на можливість зменшення його вологості як фактору ресурсозбереження в технології виробництва білого цементу.

**Список літератури:** 1. Грачян А.Н. Технология белого портландцемента / [А.Н. Грачян, П.П. Гайджуров, А.П. Зубехин, Н.В. Вэтыч]. – М.: Стройиздат, 1970. – 72 с. 2. Рояк С.М. Специальные цементы / С.М. Рояк, Г.С. Рояк. – М.: Стройиздат, 1983. – 277 с. 3. Зубехин А.П. Белый портланд-цемент / А.П. Зубехин, С.П. Голованова, П.В. Кирсанов. – Ростов-на-Дону: Ростовский гос. ун-т, 2004. – 263 с. 4. Китайгородский И.И. Влияние малых добавок некоторых окислов на процесс спекания глинозема / И.И. Китайгородский, Ц.Н. Гуревич // Силикаты. – М.: Госстройиздат, 1959. – С. 14 – 19. 5. Черняк Л.П. Структурообразование и свойства глинистых систем с минерализаторами / Л.П. Черняк, Г.З. Комский, А.В. Хрундже // Стекло и керамика. – 1980. – № 12. – С. 13 – 15. 6. Пащенко А.А. Регулирование процессов структурообразования сырьевых цементных шламов / А.А. Пащенко, Н.Н. Круглицкий, Л.С. Чередниченко, И.Ф. Руденко. – К.: Вища школа, 1973. – 67 с. 7. Ничипоренко С.П. Физико-химическая механика дисперсных минералов / [С.П. Ничипоренко, Н.Н. Круглицкий, А.А. Панасевич, В.В. Хилько]; под общ. ред. Н.Н. Круглицкого. – К.: Наукова думка, 1974. – 246 с. 8. Ходаков Г.С. Реология суспензий. Теория фазового течения и ее экспериментальное обоснование // Рос. хим. ж. – 2003. – Т. XLVII, № 2. – С. 33 – 44.